

- oxide-calcium
V. (USSR).
rom Ref. Zh.
CaCl₂-H₂O
has a strong
H₂OCl₂ at 26°
aq. solns. by
ference in the
of CaCl₂ can
- the solubility
Anthony P.
Shaffer, Janu-
Oak Ridge,
584-0 (Eng.)
the soly. of H₂
ure. Illustra-
H in a Lab.
- d sulfide. D.
(Cent. Rech.
id. Sci. Ser.
pH = 8-11 at
< 10⁻⁶), which
corresponded to
the ions in soln.
due the free en-
std. Gibbs free
= +6.9 kcal
- d its transfer la
atoshi; Obara
(Fac. Agric.
Kogaku Zasshi
distributions of O
under isothermal
times more ad-
iven to calc. the
%. The O trans-
obtained from a
nying the O ab-
tube. The volu-
rounding the gas
ding the oil drop
the measurement
ations. Both the
an increase in the
- se components on
vide-water system
Tehkol. 1971
uka, "Leningrad
ration, and solv-
65 to 90% HNO₃
eractions in the H₂
H₂O + NO₂ =
~0.025, was calcu-
a function of the
dn. of NO₂ causes
d. increase of the
n. has a max. Re-
ent and the proce-
+ NO₂ → 2(HNO₃)
V. Pekarch
mixtures on a liquid
lied by a gas-liquid
Zakurenov, V.
Inst. im. Tolstoy,
2416-18 (Russ.)
autoclave where
cal chamber closed
tubing was sealed
valve and the solub-
ation of the spinale
opened the chamber
stream of the carrier
-cyclohexane system
0.2%.
- M. Doklad
dying some physico-
pic system isopropanol
corresponding states
kt. Org. Svedin 1971
im. 1972, Abstr. No.
exptl. and literature
ers of the iso-PrOH
states was found to be
ormed in this system
The exptl. dependence
for the coeff. of ad-
- compressibility of the liq. changed little in going from the
components in the pure form to mixts. which allows these values
be detd. from a single exptl. value for the pure material or
for the mixt. of any compn. with an error of 3-5 and 3-6%,
- 169394g Phase equilibrium in ethyl alcohol-propyl alcohol-
alcohol-water mixtures. Koshel'kov, V. A.; Grudinina,
A.; Pavlenko, T. G.; Timofeev, V. S.; Serafimov, L. A.
(USSR). *Uch. Zap., Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.* 1971,
49-55 (Russ.). From Ref. Zh., *Khim.* 1972, Abstr. No.
16938. The liq.-liq. equil. was studied by the ebulliometric
method in the 4-component mixt. EtOH-BuOH-C₃H₇OH-H₂O.
The data were treated by the Othmer-Tobias method. The
liq.-vapor equil. was also studied for the same system in a circula-
tion app. An anal. was made of the structure of the liq.-vapor
diagrams.
- 169395h Graphic method for describing phase equilibrium in
four-component extraction systems. Sadykov, A. N.; Dinya-
ev, I. N.; Kozlov, L. M.; Ignatyuk, A. A. (USSR). *Tr.
Khim. Tekhnol. Inst.* 1971, No. 46, 102-6 (Russ.). From
Ref. Zh., *Khim.* 1972, Abstr. No. 3B946. A variation is sug-
gested for the graphic description of a phase equil. in 4-component
systems which allows carrying out the expt. in such a way
that the compns. of the equil. phases are represented by points
of some type of binodal. In order to obtain the projection of the
binodal, a method is suggested for the parallel tangent-angle pro-
jection in which lines parallel to some edge of a tetrahedron are
projected. The projected line is considered as the line of inter-
section of 2 planes which pass through a figurative point and
which are parallel to any 2 faces.
- 169396j Solubility in the manganese(II) sulfate-zinc sulfate-
water system. Nguyen Quy Nga; Reshetnikova, L. P.; Novo-
tova, A. V. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Vestn.
Khim. Tekhnol. Inst.* 1972, 13(4), 483-5 (Russ.). Soly. isotherms
for the system MnSO₄-ZnSO₄-H₂O were obtained at 25 and 75°.
No formation of solid solns. was obsd. only at 75°. Z. Pacl
- 169397k Thermodynamic properties of vanadium mono-
oxide. I. Kozheurov, V. A.; Zhikharev, V. M.; Shishkov,
I. Gritshina, G. V. (Chelyab. Politekh. Inst., Chelyabinsk,
SR). *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Chern. Met.* 1972, (8), 10-13
(Russ.). Equil. pressures *p* and compns. of VN₂ were studied
thermogravimetrically in a Natm. at *x* = 0.55-0.9, *p* = 0.5-760
mm, and temp. *T* = 1300-1650°. The temp. vs. log *p* curves
consist of a horizontal branch at lower *x* corresponding to the
homogeneous equil. between V mono- and lower nitrides and of a
rising branch at higher *x* corresponding to the homogeneity re-
gion of VN. With increasing *T*, the heterogeneity region shifts
to lower *x*. Karel A. Hlavaty
- 169398m Extraction of chloro complexes of cadmium, zinc,
copper, and lead by solutions of octadecylmethylbenzylam-
monium chloride and LA-Amberlites into organic solvents.
Kosko, Maciej; Zaborska, Wieslawa (Inst. Chem., Jagellonian
Univ., Cracow, Pol.). *Zesz. Nauk. Univ. Jagiellon., Pr. Chem.*
1972, No. 17, 37-51 (Eng.). The effect of octadecylmethyl-
benzylammonium chloride (I) concn. (0.005-0.050M) in CHCl₃
on the extn. of (0.0027M) Cd from the aq. phase was investigated.
It is almost completely extd. at 0.05M I. Extn. of Zn, Cu, and
Pb is given as a function of HCl concn. Above 8M HCl, the
extn. efficiency decreases. Cu was sepd. from Cd and from Zn
with I. Extn. of Cd with I was studied as a function of
solvent. 1,2-Dichloroethane is the most effective solvent tested.
- 169399n Physicochemical study of hexamethylenetetramine-
thiocyanate systems. Kovaleva, A. G. (Lvov. Med.
Univ., Lvov, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1972, 46(8), 2154-5 (Russ.).
Thermal data considered in abstracting and indexing are available
from a source cited in the original document. Thiocyanates of
substituted hexamethylenetetrammoniums are formed in mixts.
of hexamethylenetetramine with ethyl, allyl, or benzyl thio-
cyanates. Viscosity, *d*, refractive index, and cond. of the
mixts. with varying compn. were detd.: 99.9% of benzyl, 76.2%
of allyl, and 21.7% of the ethyl deriv., resp., were found in mixts.
of equimolar amts. of both components. The ir spectra
corresponding to ν_{NCH} vibration are split, whereas the
 ν_{NCH} deformational vibrations ν_{NCH} and ν_{NCH} do not change
with compd. formation. The benzyl and allyl derivs. exhibit
bactericidal activity. L. Kuca
- 169400f Equilibria in a quaternary reciprocal system of
thallium and ammonium perchlorates and chlorides at 90°.
Kashkov, A. S.; Kudryakova, S. A. (USSR). *Uch. Zap.,
Mosk. Gos. Pedagog. Inst.* 1971, No. 95, 3-7 (Russ.). From
Ref. Zh., *Khim.* 1972, Abstr. No. 7B917. Soly. of salts in the
system NH₄ClO₄-Cl aq. system at 90° was studied. The fields
of initial salts and solid solns. were detd.
- 169401g Ternary reciprocal system of thallium, barium, and
thallium chlorides and sulfates. Zimina, T. D.; Zakhavlin,
M. N.; Naumova, N. I. (USSR). *Izv. Nauch.-Issled.
Nefte-Uglekhim. Sin. Irkutsk. Univ.* 1969, 11(Pt. 1), 122-3
(Russ.). Three ternary eutectic points were obsd. in the Tl⁺-
Cl⁻, SO₄²⁻ system. All of the binary subsystems are
eutectic. The eutectic points are at 358° in Tl₂Cl₂-Tl₂SO₄, at
- 878° in BaCl₂-BaSO₄, and close to the m.p. of the Tl salts in both
Tl₂Cl₂-BaCl₂ and Tl₂SO₄-BaSO₄ systems. Two ternary eutectic
points and a transition point are in the Tl⁺, Sr²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻
system. The incongruently melting compd. TlCl₂·SrCl₂ is formed
in the binary subsystem Tl₂Cl₂-SrCl₂, as well as in the ternary
system. L. Kuca
- 169402h Complexing capacity of analytical functional groups
in the alpha and beta positions of naphthenic nucleus. 1. Pal-
ladium and cobalt complexes with the naphthylamides of thio-
glycolic acid. Nacu, Alexandru; Nacu, Didina; Luchian, Cris-
tina (Univ. Al. I. Cuza, Iasi, Rom.). *Lucr. Conf. Nat. Chim.
Anal.*, 3rd 1971, 3, 203-7 (Rom.). Inst. Cent. Cercet. Chim.:
Bucharest, Rom. The colored complexes with α - and β -isomers
of thioglycolic acid naphthylamides (I and II, resp.) were prepd.
by reacting Pd²⁺ in 1-5N HCl media and Co²⁺ at pH 5-9.2.
After extg. the Pd complex with pure CHCl₃, and the Co complex
with a mixt. of CHCl₃, isoamyl alc. and II, the max. absorption
was established for Pd, Co, and complexes I and II. The *M* absorp-
tion coeffs. are 10,100, 12,100, 16,000, and 11,000, for the
Pd I and II, and Co I and II complexes, resp. The higher
stability for the Pd II complex was tentatively derived from the
structure. R. Ripa
- 169403j Acid-base titrations for polyacids. Significance of
the *pK_a* and *n* parameters in the Kern equation. Meites, Louis
(Dep. Chem., Clarkson Coll. Technol., Potsdam, N.Y.). *Nuova
Chim.* 1972, 48(10), 99-102 (Ital.). A new method is suggested
for calcg. the dissocn. const. of polyvalent acids, especially
polymeric acids, and in qual. form the most significant charac-
teristics of the titrn. curves are demonstrated and identified
which are obtained when titrating the solns. of such acids with a
standard base potentiometrically. Manfred Manheimer
- 169404k Determination of silver(I) and gold(III) with 5-(*p*-
dimethylaminobenzylidene)rhodanine. I. Protonic stability
constants of *p*-dimethylaminobenzylidenerhodanine. Doicheva,
R.; Koeva, M. (Bulg.). *God. Vissh. Khimiko-tehnol. Inst.,
Sofia* 1968 (Pub. 1971), 15(1), 255-66 (Bulg.). The acidity of 5-
(*p*-dimethylaminobenzylidene)rhodanine (I) in H₂O and in H₂O-
20 vol. % EtOH at 0 to 10 pH was studied by spectrometry and
extn. I may be charged in acids due to a proton assocn. or dis-
socn. At pH < 2.9, I exists simultaneously in 2 forms: RH and
RH₂⁺, R⁻ being the anion of I, whereas in the interval pH = 4.8-
8.5, it is present in the forms RH and R⁻. Formulas for the
detn. of the dissocn. const. by the use of spectrophotometric and
extn. data are given. The detd. protonic stability const. of
I in H₂O show the values: $\ln \beta_1^H = 8.08 \pm 0.14$ and $\ln \beta_2^H =$
 9.53 ± 0.28 and in H₂O-EtOH $\ln \beta_1^H = 6.67 \pm 0.08$ and $\ln \beta_2^H =$
 8.11 ± 0.17 . The results are discussed in terms of the solvat-
ing ability of the medium. I. T. Moneva
- 169405m Precipitation conditions and properties of cadmium
pyrophosphate. Selivanova, G. A.; Kudryavtsev, N. T.
(Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. im. Mendeleeva, Moscow, USSR).
Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 1972, 15(9),
1303-7 (Russ.). By reacting various amts. of K₂P₂O₇ soln. with
0.25M CdSO₄ soln. at 25° and pH 7-11, the compds. Cd₂P₂O₇·4-
H₂O, K₂CdP₂O₇·3H₂O, and K₂Cd(P₂O₇)₂·6H₂O were prepd.
X-ray and crystallographic data were obtained for these compds.
DTA indicated that Cd₂P₂O₇·4H₂O was dehydrated at 150 and
308°, and exhibited an exothermic effect upon crystn. at 490°.
The av. η_{sp} of the anhyd. salt was 1.690 ± 0.002 . Melting
occurred at about 1100°. C. E. Stevenson
- 169406n Thermochemical method for determining stoichio-
metric coefficients during the multistep dissociation of salts.
Malyshev, V. P. (Khim.-Metall. Inst., Karaganda, USSR).
Zh. Fiz. Khim. 1972, 46(9), 2411-12 (Russ.). A method is
presented for detg. the coeffs. of the general dissocn. equation
from the ratios of the enthalpy changes $\Delta H_0^\circ/\Delta H_{in}^\circ$ of the reac-
tion or its participants related to one mole of a gaseous product
(ΔH_0°) and to a mole of the initial compd. (ΔH_{in}°). These coeffs.
allow one to det. the compn. of the solid product of dissocn. with-
out chem. anal. By this method the chemistry of the 1st stage
of the dissocn. of 4 Na₂SeO₃ = 4Na₂O·3SeO₂ + 6SeO₂ was refined.
Ludmila A. Pavlatova
- 169407p Electrochemical studies of phenothiazine-iodine
charge-transfer complexes. Brau, A.; Farges, J. P.; Gut-
mann, F. (Lab. Biophys., Univ. Nice, Nice, Fr.). *Electrochim.
Acta* 1972, 17(10), 1803-11 (Eng.). The cond. of the freshly
prepd. yellow adduct of phenothiazine and I in MeCN is due in
about equal parts to 2:3 and 1:2 complexes at 20°. In MeCN,
the complexes are completely dissocd. The equiv. cond. re-
mains const., independent of concn., at 130 mho-cm²/equiv.
which is of the same order as that of strong electrolytes. The
mean mobility of the carriers is 6.2×10^{-4} cm²/V sec. Trans-
port nos. were obtained from electrolysis in a Hittorf-type cell as
 $t^+ = 0.17$ and $t^- = 0.83$, yielding for the mobilities $\mu^+ = 1.0 \times$
 10^{-3} and $\mu^- = 2.1 \times 10^{-4}$ cm²/Vsec. The anions, identified as
I₃⁻, are thus the majority carriers. It is estd. that the mean
radius of the cations is ~2 to 4 times that of a hypothetical C₆H₆
ion in the same solvent. Further electrolysis expts. show that
the complex formation-dissocn. equil. are reversible. Aging
and/or illumination, or addn. of H₂O, causes the color of the ad-

N 79-12/79

TM-75359
(1120-102)

Titolazione acido-base per poliacidi

Significato dei parametri pK_a ed n nell'equazione di Kern

di Louis Meites

Department of Chemistry - Clarkson College of Technology, Potsdam, New York

Kern, Kagawa e Tsumura e Katchalsky e Spitnik hanno proposto varie forme analitiche differenti per l'equazione relativa alla curva di titolazione potenziometrica di un acido polimero con una base standard. Nagasawa e Rice hanno dimostrato che tutte queste forme sono equivalenti tra loro. L'equazione può essere scritta nella forma seguente:

$$pH = pK_a + n \log f/1-f \quad (1)$$

nella quale pK_a sta a indicare una costante apparente di dissociazione, n un parametro empirico ed f , parametro di titolazione, è il rapporto tra volume di base aggiunta, punto per punto della titolazione, e il volume totale occorrente per raggiungere il punto di pendenza massima sulla stessa curva di titolazione. Le variabili che sembrano influenzare sia il K_a sia n sono state identificate da Gregor, Luttinger e Loebl, mentre si sono fatti solo dei tentativi per riuscire a correlare il comportamento osservato alla variazione continua della costante di dissociazione vera al variare di f .

Katchalsky e Gillis hanno ammesso che l'equazione (1) sia la forma approssimata di un'altra equazione del tipo:

$$pH = pK_a + \log f/1-f + \phi f^{1/3} \quad (2)$$

in cui in ϕ sono conglobati tutti i fattori costanti, o che si possono considerare tali durante il corso di

qualsiasi particolare titolazione. Spencer ha ipotizzato che, sebbene sia pK_a sia n siano fortemente dipendenti dalla forza ionica, il rapporto pK_a/n costituisce una costante caratteristica per un acido policarbossilico.

Per un acido j volte protico, il rapporto delle costanti di velocità relative alla perdita di protoni da due delle qualsiasi specie protonate successive A_jA e $H_{(j-1)}A^-$ è uguale al rapporto dei numeri delle loro possibili posizioni protonabili, mentre il rapporto delle costanti di velocità relative al processo di ricombinazione degli ioni idrogeno alle corrispondenti specie basiche, è uguale al rapporto dei numeri delle posizioni non protonate. Si può dimostrare che le costanti successive di dissociazione sono correlate dalla seguente relazione:

$$\frac{K_i}{K_{(i+1)}} = \frac{(j-i+1)(i+1)}{(j-1)(i)} \quad (3)$$

e che una soluzione C_a formale di qualsiasi acido polibacico, le cui costanti di dissociazione si adattino a tali rapporti statistici, fornirà una curva di titolazione identica rispetto a quella di un acido monoprotico di concentrazione C_a/j formale, che ha una costante di dissociazione K_a data dalla relazione seguente:

$$K_a = \frac{i}{j-i+1} K_i \quad (4)$$

Tale curva di titolazione sarà adattabile al criterio proposto da Sturrock per la monobasicità $\Delta(\text{pH}) = 0.954$, in cui $\Delta(\text{pH})$ è la differenza tra i valori di pH a $f = 3/4$ e $f = 1/4$ rispettivamente. Comunque, un acido per cui ciascun rapporto K_i/K_{i+1} supera il valore previsto dall'equazione (3), darà luogo a una curva il cui $\Delta(\text{pH})$ definito sopra supererà il valore 0.954. Ovviamente i valori del $\Delta(\text{pH})$ e n sono correlati dalla:

$$n = \frac{(\text{pH})}{0.954}$$

qualora la funzione $\text{pH} \sim (f/1 - f)$ sia di tipo lineare.

Queste considerazioni hanno permesso lo studio

$$f = \frac{\left[\frac{C_{a,m} - [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]^j + K_1 [\text{H}^+]^{j-1} + K_1 K_2 [\text{H}^+]^{j-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_j} \right]}{C_{a,m} + r_m ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])} \quad (6)$$

$C_{a,m}$ rappresenta la concentrazione di un acido monobasico, in accordo all'equazione (4). Si è trovata una curva di titolazione identica a quella di un acido j -volte basico con una concentrazione C_a formale. In tal modo $C_{a,m} = jC_a$, mentre r_m rappresenta il parametro di diluizione ed è dato da $r_m = C_{a,m}/C_b = jC_a/C_b$. I valori dei pH sono stati stimati su un certo numero di punti per i quali f , oppure il pH, differivano della stessa quantità nell'intervallo $0.2 \leq f \leq 0.8$, che è proprio la regione di maggiore capacità tampone e i dati risultanti sono stati confrontati con l'equazione (1) tramite il procedimento usuale dei minimi quadrati; in tal modo, si possono ottenere i valori di n e di $\text{p}K_a$. Infine, la bontà di allineamento è stata poi valutata usando questi parametri per trovare i valori del pH per ogni valore di f , con l'aiuto dell'equazione teorica (1) e poi si sono fatti i confronti dei valori risultanti con quelli ottenuti originariamente dall'equazione (6).

Risultati e discussione

Un acido tipico piuttosto conosciuto polibasico che si adatta all'equazione (5) è l'acido citrico per il quale Bates e Pinching hanno trovato i seguenti valori dei $\text{p}K$ a 25°C :

$$\begin{aligned} \text{p}K_1 &= 3,128 \\ \text{p}K_2 &= 4,761 \\ \text{p}K_3 &= 6,396 \end{aligned}$$

Questi valori corrispondono a rapporti $K_1/K_2 = 42,95$, e $K_2/K_3 = 43,15$; poichè ognuno dei due

del comportamento di n nel caso di acidi di diversa basicità e questo è stato fatto considerando curve di titolazione relative a un certo numero di acidi diversi, per i quali il valore del rapporto K_i/K_{i+1} è dato dalla:

$$K_i/K_{i+1} = m(j-i+1)(i+1)/(j-i)(i) \quad (5)$$

cosicchè ognuno di questi rapporti differisce (dal valore calcolato su basi statistiche) di un fattore m che è uguale a 1 per un acido poliprotico statistico, ma, in linea di principio, può assumere valori sia più piccoli sia più grandi di 1. Per tali rapporti è questa sicuramente la considerazione più comoda e ragionevole da farsi. È stata impiegata l'equazione della curva di titolazione in forma esatta che è la seguente:

rapporti è uguale a tre nel caso di un acido tribasico studiato statisticamente, essi corrispondono quasi esattamente a $m = 14,35$.

Riportando il pH (inteso come $-\log [\text{H}^+]$ e cioè trascurando tutti i coefficienti di attività) in funzione del $\log f/1-f$, nel caso dell'acido citrico, si ottiene un andamento lineare con ottimo allineamento nel campo $0.2 \leq f \leq 0.8$, in cui il migliore valore trovato per n risulta 2,57. Tale valore è più elevato di quanto non possa essere ammesso sulla base dell'equazione (1) e la deviazione sistematica della curva rispetto al comportamento previsto è diventata evidente nel caso dell'acido citrico, per valori di f molto al di sotto di 0,2, oppure al di sopra di 0,8. Comunque, delle correlazioni piuttosto soddisfacenti con l'equazione (1) possono essere ottenute anche per grandi valori di n per piccoli campi di variazione di f ; nel campo $0.2 \leq f \leq 0.8$ la differenza principale tra ogni valore del pH e quello previsto sulla base dell'equazione (1), usando i migliori valori per i $\text{p}K_a$ e gli n , vale solo $\pm 0,03$ unità di pH, il che può essere probabilmente confrontato con gli errori di misura.

Man mano che m decresce verso il valore 1, non solo n entra nel campo $1 \leq n \leq 2$, che rappresenta i valori che si incontrano più comunemente nelle titolazioni di acidi polibasici, ma contemporaneamente diminuisce di notevole entità la deviazione dalla linearità di una funzione riportante il pH verso $\log f/1-f$. Questo è il comportamento che ci si deve aspettare, poichè se $m = 1$ tale grafico risulta esattamente lineare se lo è in modo pressochè perfetto qualora il termine $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ nell'equazione della curva di titolazione vale esattamente zero, escluso il caso in cui l'acido è o estremamente forte o debole, oppure

quando
portamen
polibasic
standard
e l'equazi
l'ordine d
unità di
pH se n
l'allineam
affatto d
l'errore st
uguale a
allo stesso
corrispon
ni ed $m =$
Per qu
in grafico
 $\leq f \leq 0.8$
estremam
do le pend
la loro cost
ne di tipo

$$n = 1 +$$

Queste
fino a circa
il valore di
 $= 1,0402$
è circa 1,6
mente nel
vedibile ris
trico ($m =$
valore con
tazione grad
poliprotici
sia di n
zione (7)
di una rel
La differ
libera stand
stadi succ
come segue

$$\Delta(\Delta G^\circ) =$$

in cui K_1
ed è deter
casi più s
statistico
 K_1/K_2 , non
letto, fino
agli acidi p
soddisfacent
 $\Delta(\Delta G^\circ)$ ha
successiva
un aumento
candezza
no limitat
letta $n = 2$

quando l'acido o la base sono troppo diluiti. Comportamento perfettamente simile si ottiene con acidi polibasici; nel caso di un acido a 31 protoni, gli errori standard relativi al confronto tra i dati sperimentali e l'equazione (1) nel campo $0,2 \leq f \leq 0,8$ sono dell'ordine delle 0,030 unità di pH se $n = 2,57$, 0,010 unità di pH se $n = 1,58$ e soltanto 0,0035 unità di pH se $n = 1,20$. Occorre notare che la bontà dell'allineamento dipende solo dal valore di n e niente affatto dal valore di j ; per un acido con 151 protoni, l'errore standard rispetto l'equazione (1) è esattamente uguale a quello del caso precedente in quanto è legato allo stesso valore di n , sebbene $n = 1,58$ per esempio corrisponde poi a $m = 1,089$ per l'acido con 31 protoni ed $m = 1,017$ per l'acido con 151 protoni.

Per qualsiasi valore di j circa attorno a 15, riportare in grafico i valori migliori di n nel campo $0,2 \leq f \leq 0,8$ in funzione di $\ln m$ porta a un andamento estremamente lineare in un vasto campo e confrontando le pendenze di tali grafici con i valori di j usati per la loro costruzione si può ottenere la seguente equazione di tipo empirico:

$$n = 1 + 0,2292(j-1) + \frac{1}{2(j+1)} \ln m \quad (7)$$

Quest'equazione riproduce qualsiasi valore di n fino a circa 2,2 entro lo 0,5 % ed m non supera mai il valore di 3,5. Per esempio, se $j = 71$ ed $m = 1,0402$, si trova $n = 1,637$, mentre il valore reale è circa 1,638. Invece, se m è molto grande, e specialmente nel caso in cui j è minore di 10, il valore prevedibile risulta troppo piccolo; nel caso dell'acido citrico ($m = 14,35$) vale 2,37, circa l'8 % meno del valore corretto che è 2,57. Questa non è una limitazione grave, specie quando si ha a che fare con acidi poliprotici, per i quali il campo dei valori sia di m sia di n che interessa è piuttosto piccolo, ma l'equazione (7) rappresenta chiaramente solo la forma limite di una relazione molto più complessa.

La differenza $\Delta(\Delta G^\circ)$ tra le variazioni di energia libera standard che è relativa a un processo con due stadi successivi di dissociazione può essere espressa come segue:

$$\Delta(\Delta G^\circ) = -RT \ln m - RT \ln [K_i/K_{i+1}]_{\text{stat}} \quad (8)$$

in cui K_i/K_{i+1} indica il limite statistico del rapporto ed è determinato dall'equazione (3). Esclusi i due casi più semplici nei quali $j = 2$ e 3, il contributo statistico al $\Delta(\Delta G^\circ)$ varia con il variare di i , poichè K_i/K_{i+1} non è costante. Comunque, da quanto si è detto finora si nota che i dati (sperimentali) relativi ad acidi poliprotici possono essere riprodotti in modo soddisfacente assumendo che il contributo statistico al $\Delta(\Delta G^\circ)$ non dipende da i , cosicchè la dissociazione successiva di ciascun protone dalle molecole produce un aumento fisso sulla variazione di energia libera. La grandezza di questi contributi non statistici è piuttosto limitata, come del resto, si può notare se si considera $n \approx 2,0$ (Gregor, Luttinger e Loeb) per la ti-

tolazione di un campione di acido poliacrilico il cui peso molecolare era dell'ordine di $(3 \pm 10) \cdot 10^4$. Poichè il significato geometrico di questi estremi porta a un valore di $j = 760$, dall'equazione (7) si ottiene $\ln m = 5,8 \cdot 10^{-3}$ che corrisponde a un contributo non statistico di 3,45 cal/mole per il $\Delta(\Delta G^\circ)$. Questo risultato è in pratica esattamente proporzionale al reciproco del peso molecolare e gli estremi suddetti corrispondono a una variazione tra 6,3 e 1,9 cal/mole per il contributo non statistico al $\Delta(\Delta G^\circ)$.

Restano ancora da spiegare due caratteristiche che vengono sempre riscontrate nel comportamento dei sistemi più comuni. Una consiste nel fatto che sia il pK_a sia n nell'equazione (1) sono sensibilmente (e allo stesso modo) dipendenti dalla forza ionica; l'altra invece riguarda il grafico del pH in funzione del $\log f/1 - f$ che spesso non è lineare, come per esempio nel caso delle titolazioni dell'acido poli-metacrilico.

La relazione che lega due qualsiasi costanti di dissociazione successive apparenti o formali K'_i/K'_{i+1} con il corrispondente rapporto delle costanti termodinamiche è data dalla:

$$K'_i/K'_{i+1} = (K_i/K_{i+1})(y_{i-1}y_{i+1}/y_i^2) \quad (9)$$

in cui y_i rappresenta il coefficiente di attività molare del singolo ione $H_{i-1}A^{(i-1)-}$ che si forma durante la i -esima dissociazione, mentre y_{i-1} e y_{i+1} rappresentano i coefficienti di attività molari rispettivamente delle specie $H_{j-i+1}A^{(j-i+1)-}$ e $H_{j-i-1}A^{(j-i-1)-}$, di cui la prima è il reagente nella i -esima dissociazione e la seconda è il prodotto della $(i+1)$ -esima reazione. Trascurando la distinzione tra coefficiente di attività molari e molali possiamo scrivere:

$$\ln y_k \approx \ln k = z'_k f(\mu) \quad (10)$$

in cui z_k è la carica della specie k -esima ed $f(\mu)$ è uguale a $(-1,177 \mu^{1/2}/1 + 0,329 a \mu^{1/2})$ secondo l'equazione di Debye-Huckel. Sostituendo nell'equazione (10) i valori delle cariche, semplificando e combinando i risultati con le equazioni (9), (5) e (3) si ottiene:

$$K'_i/K'_{i+1} = (K_i/K_{i+1})_{\text{stat}} \cdot x \cdot m' \quad (11)$$

in cui m' rappresenta il valore apparente di m ottenuto applicando l'equazione (7) ai valori sperimentali di n ed è correlato a m mediante l'equazione:

$$m' = m \exp(2 f(\mu)) \quad (12)$$

Poichè $f(\mu)$ è negativo, almeno fino a valori di forza ionica tanto elevati per cui il termine della Debye-Huckel diventa molto grande, m' risulterà più piccolo di m e l'effetto di aumentare la forza ionica si risconterà in una diminuzione di n in virtù dell'equazione (7).

Per un acido j volte basico la costante di dissociazione termodinamica relativa alla dissociazione del

j-esimo protone è uguale a K_1/j^2 ; nel caso invece non statisticamente identico alle condizioni precedenti si ha invece:

$$K_j = K_1/j^2 m^{(j-1)} \quad (13)$$

oppure qualora la forza ionica abbia un valore definito:

$$K'_j = K_1/j^2 m'^{(j-1)} \quad (14)$$

Sebbene K'_j dipenda solo leggermente dalla forza ionica in quanto H_2A è una specie non carica e H_2A^- è con una sola carica negativa, l'effetto della forza ionica sul K'_j diventa sempre più grande man mano che j cresce e poichè m' è più piccolo di m secondo quanto si è stabilito con l'equazione (12), anche K'_j sarà maggiore del K_j . Il valore del pK_a ottenuto dall'equazione (1) è quindi dato in maniera pressochè esatta dalla seguente relazione:

$$pK_a = -\log (K'_1 K_1)^{1/2} \quad (15)$$

Per valori più grandi di j è conveniente scrivere:

$$n - 1 = 0,2292 (j - 1) \log m$$

che può essere combinata con le equazioni (14) e (15) per avere:

$$(pK_a)_{\mu=0} - (pK_a)_{\mu=\mu} = j - 1/2 \log m/m' + (pK_1 - pK'_1) = 0,96 (n - n') + (pK_1 - pK'_1) \quad (16)$$

in cui n ed n' rappresentano le pendenze delle funzioni pH vs. $\log f/1 - f$ a $\mu = 0$ e $\mu = \mu$ rispettivamente. Poichè la variazione di n con la forza ionica in genere supererà quella del pK_1 , tutto ciò porta ad aspettarsi che il pK_a varierà in modo lineare con n e questo è stato infatti trovato da Gregor, Luttinger e Loeb nel caso dell'acido poliacrilico in soluzioni di cloruro di potassio. Arnold e Overbeck e così anche Mandel e Layte hanno trovato curve di titolazione con forme caratteristiche durante le titolazioni dell'acido poli-metacrilico in varie condizioni. Si sono così avuti cioè dei grafici pH vs. $\log f/1 - f$ costituiti da due segmenti lineari e virtualmente paralleli, separati da una piccola zona in cui la pendenza è molto più piccola, in prossimità del valore $f = 1/2$. Si può mostrare che tali andamenti derivano dalla presenza di due differenti specie di posizioni protonate, che si differenziano per il valore dei contributi non statistici del $\Delta(\Delta G^\circ)$, cosicchè sono implicati due valori diversi di m . Per esempio, un tale grafico relativo a un acido 101 volte basico per il quale $K_5 = 1,00 \cdot 10^{-5}$

(i valori dei K_n e K_m assumono i valori statistici ($m = 1$) in accordo all'equazione (3) e il K_1 tra K_a e K_{a5} e K_{a101} rispetta l'equazione (5) con $m = 1,08$) ha la proprietà per cui $d(pH)/d \log f/1 - f$ è maggiore di 1 sia per valori di f più grandi o più piccoli, ma tende a 1 in prossimità di $f = 1/2$. È da notare in particolare che, come nel caso della curva sperimentale relativa all'acido poli-metacrilico ottenuta da Mandel e Layte, la curva calcolata secondo quanto esposto precedentemente mostra delle pendenze che sono leggermente, ma ben distintamente diverse, ai margini, per valori di pH alti e bassi.

Sebbene una curva che ha tale forma generale possa essere considerata a ragione per rispecchiare l'esistenza di due differenti valori di m , molte delle sue caratteristiche particolari possono essere variate facendo delle diverse considerazioni sul numero relativo dei due tipi di posizioni protonate, sui loro diversi valori di m , e le loro diverse acidità intrinseche dovute a differenze strutturali. Sulla base di quanto si è esposto in modo generale, e con l'aiuto dell'opportuno programma per calcolatori dotato di parametri molteplici per il fitting della curva, potrebbe essere possibile ricavare varie informazioni riguardo queste variabili partendo dalla curva sperimentale, ma un calcolo numerico a priori implicherebbe troppe ipotesi arbitrarie per poter poi risultare attendibile.

Conclusione

È stato proposto un nuovo metodo per il calcolo delle costanti di dissociazione di acidi polibasici, in particolare polimerici, e si sono mostrate, se non altro in forma qualitativa, e identificate le caratteristiche più significative delle curve di titolazione ottenute titolando le soluzioni di tali acidi con una base standard.

Ringraziamenti

Questo lavoro è stato finanziato in parte dalla National Science Foundation e in parte dall'Institute of General Medical Science of the National Institutes of Health. Si ringraziano anche la National Science Foundation e l'Eastman Kodak Company per l'uso del calcolatore impiegato; in particolare, i professori H.H.G. Jellinek, K.W. Loach e E. Matijevic, i quali hanno identificato il problema nelle sue linee generali e lo hanno proposto all'autore e hanno dato un notevole aiuto per la stesura e la discussione del lavoro stesso.

CHEMICAL OF TEXTILE

(Post-trattamenti) edito da S.M. Aron e S.M. Aron New York. Negli ultimi tessuti, le riduzioni non tanto da di fibre (esenti di fibre) modificazione cato. Si è registrato per migliorare priorità, parità, ga, antistatiche ma e di colorazioni diffezioni appi tipi: interne, rale della fibra, menti chimici ta. Questo testamento chimici stati fatti per delle fibre già Il libro inna metodi di diffi limeri delle fibe rigonfiamento prerigonfiamento dell'effetto del stringersi dei viene poi dello per via chimica soprattutto con allo studio relati gami N-C e C della reticolaz scusse le modifi sia artificiali grafting con zioni con comp leniminici, diti, ecc. Vengono modificazioni maldeide, mel composti metilati di particolari di cazione e di risu luate di nuovo epiimine, i dani cianati come a